



Patent  
Attorney's Docket No. 019519-320

#4/m  
07/10/03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of	)	
	)	
Shunichi ISHIKAWA et al.	)	Group Art Unit: 1714
	)	
Application No.: 09/939,603	)	Examiner: Callie E. Shosho
	)	
Filed: August 28, 2001	)	Confirmation No.: 3289
	)	
For: INK COMPOSITION FOR INKJET	)	
RECORDING	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-257799

Filed: August 28, 2000.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By: Roger H. Lee  
Roger H. Lee  
Registration No. 46,317

P.O. Box 1404  
Alexandria, VA 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: July 1, 2003

#4

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-257799

出 願 人

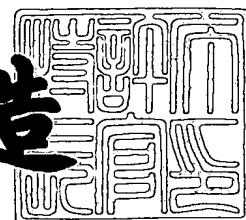
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091185

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35603

【提出日】 平成12年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石川 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山崎 高康

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 野呂 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 矢吹 嘉治

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が 2 nm～200 nmである染料の J 会合体粒子、および平均粒径が 10 nm～400 nmである水分散性ポリマー微粒子を染料の J 会合体の 1～10 倍量含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物。

【請求項 2】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像紙を用い、請求項 1 のインク組成物を用いて画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 支持体上に白色無機顔料を含有する受像層を有する受像紙上に、染料の J 会合体粒子を含有するインクジェット記録用インク組成物を付与すると同時にまたは後に、水分散性ポリマー微粒子を前記受像紙上に一様に付与することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 支持体上に白色無機顔料を含有する受像層を有する受像紙上に、水分散性ポリマー微粒子を一様に付与し、染料の J 会合体粒子を含有するインクジェット記録用インク組成物が前記ポリマー微粒子を通過することができる状態に該ポリマー微粒子があるうちに、前記インクジェット記録用インク組成物を像様に付与することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易であることから、急速に普及し、さらに発展しつつある。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液

滴を吐出させる方式、超音波を用いる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクがある。

## 【0003】

ところで、インクジェット用インクに用いられる着色剤（染料および顔料）に対しては、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。更には、色再現性を向上させるために、受像材料上で着色剤が適切な半値幅を有することも望まれている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相あるいはシアン色相を有し、上述した性能を満たす着色剤が強く望まれている。

## 【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する着色剤は、提供されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは困難である。また、インクとして所望の色相を与える染料であっても、受像材料上で画像を形成した場合には、所望の色相や半値幅を示さない場合が多いのが実情である。

## 【0005】

特願平11-366571号には、J会合体を形成し得る染料を含有するインクジェット記録用インクが記載されている。そこで述べられている、染料のJ会合体は半値幅の小さい、鮮やかな色相を有する。しかし、本発明者らの研究によれば、そのような染料のJ会合体を含むインクジェット記録用インクを用い、インクジェット記録をした場合、受像紙によっては、粒子の凝集によると思われる短波成分が現れたり、顔料粒子表面の正反射光による、金属光沢、すなわちブロンズと呼ばれる現象が強く観察されることがあると判明した。

【0006】

一方、インクジェットインクに微粒子分散物（ラテックス）を添加し、画像の耐水性、耐光性、耐磨耗性を改良しようとする試みは既に知られており、例えば特公昭60-32663号公報などに述べられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、どのような受像紙においても、色相が良好で、かつ半値幅の狭いシャープな吸収を示し、色再現性が良好な画像を形成し得るインクジェット記録用インクを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、以下の発明により解決された。

(1) 平均粒径が2nm～200nmである染料のJ会合体粒子、および平均粒径が10nm～400nmである水分散性ポリマー微粒子を染料のJ会合体の1倍～10倍量含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物。

(2) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像紙を用い、(1)のインク組成物を用いて画像形成することを特徴とする画像形成方法。

(3) 支持体上に白色無機顔料を含有する受像層を有する受像紙上に、染料のJ会合体粒子を含有するインクジェット記録用インク組成物を付与すると同時にまたは後に、水分散性ポリマー微粒子を前記受像紙上に一様に付与することを特徴とする画像形成方法。

(4) 支持体上に白色無機顔料を含有する受像層を有する受像紙上に、水分散性ポリマー微粒子を一様に付与し、染料のJ会合体粒子を含有するインクジェット記録用インク組成物が前記ポリマー微粒子を通過することができる状態に該ポリマー微粒子があるうちに、前記インクジェット記録用インク組成物を像様に付与することを特徴とする画像形成方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録用インクが含有する染料は、J会合体を形成する

ことによって溶液（溶媒は、例えば、ジメチルホルムアミド、またはジメチルスルホキシド）中での分子分散状態の $\lambda_{\max}$ （吸収の極大波長）に対して $\lambda_{\max}$ が20 nm以上長波側にシフトし得る染料である。染料のJ会合体の詳細については、「写真過程の理論」（T. H. James 著）、第216頁～第222頁に記載されている。

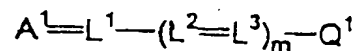
前記染料としては、J会合体を形成し得る染料のいかなるものを用いてもよいが、形成した画像の色相および色再現性をより良好にするためには、J会合体を形成する染料の中でも、 $\lambda_{\max}$ が分子分散状態と会合体とで20 nm～150 nm異なる染料を用いるのが好ましく、30 nm～120 nm異なる染料を用いるのがより好ましい。所望の吸収特性を有する染料は適宜選択することができる。例えば、染料便覧（有機合成化学協会編、丸善、1978年刊）、色材61〔4〕、第215頁～第226頁（1988年）、および化学工業、第43頁～第53頁（1986、5月）に記載がある下記一般式（1）～（11）で表される各種染料が利用できる。

【0010】

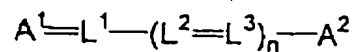


【化 1】

一般式 (1)



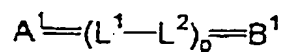
一般式 (2)



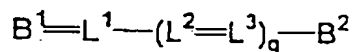
一般式 (3)



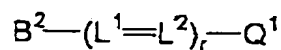
一般式 (4)



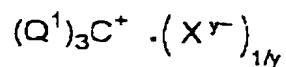
一般式 (5)



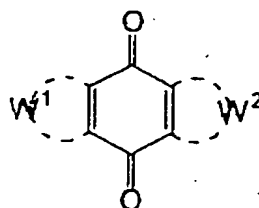
一般式 (6)



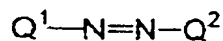
一般式 (7)



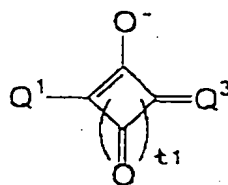
一般式 (8)



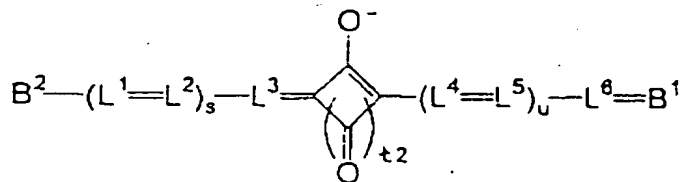
一般式 (9)



一般式 (10)



一般式 (11)



【0011】

前記一般式 (1) ~ (11) 中、 $A^1$  および  $A^2$  は各々酸性核を表し、 $A^3$  は置

換または無置換のフェノール、置換または無置換のナフトール、もしくは酸性核を表し、 $B^1$ は塩基性核を表し、 $B^2$ は塩基性核のオニウム体を表し、 $Q^1$ 、 $Q^2$ は、各々独立して、アリール基または複素環基を表し、 $Q^3$ はアリール基または複素環のオニウム体を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ および $L^6$ は、各々メチン基を表し、 $m$ 、 $s$ および $u$ は0、1、2を表し、 $n$ および $p$ は各々0、1、2、3を表し、 $q$ は0、1、2、3、4を表し、 $r$ 、 $t_1$ および $t_2$ は、各々1、2を表す。 $X^{y-}$ は陰イオンを表し、 $y$ は1もしくは2を表し、 $W^1$ および $W^2$ は各々独立して、5員もしくは6員の炭素環基または複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。

## 【0012】

$A^1$ 、 $A^2$ または $A^3$ で表される酸性核としては、環状のケトメチレン化合物由来の酸性核、または電子吸引性基によっては含まれたメチレン基を有する化合物由来の酸性核が好ましい。前記環状のケトメチレン化合物としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒンダントイン、2,4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラゾロピリジン、ヒドロキシピリジン、ピラゾリジンジオン、2,5-ジヒドロフラン-2-オン、ピロリン-2-オンが挙げられる。前記環状のケトメチレン化合物は置換基を有していてもよい。

## 【0013】

前記電子吸引性基には含まれたメチレン基を有する化合物は、 $Z^1-CH_2-Z^2$ で表すことができる。 $Z^1$ および $Z^2$ は、各々 $-CN$ 、 $-SO_2R^1$ 、 $-COR^1$ 、 $-COOR^2$ 、 $-CONHR^2$ 、 $-SO_2NHR^2$ 、 $-C[=C(CN)_2]NHR^1$ を表すのが好ましい。 $R^1$ は、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表すのが好ましい。 $R^1$ または $R^2$ で表されるアルキル基、アリール基、または複素環基は各々置換基を有していてもよい。

## 【0014】

$B^1$ で表される塩基性核としては、ピリジン、キノリン、インドレニン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール

ル、ベンゾチアゾール、オキサゾリン、ナフトオキサゾールピロールが好ましい。前記塩基性核は置換基を有していてもよい。 $B^2$ は置換基を有していてもよい塩基性核のオニウム体を表し、中でも、 $B^1$ の好ましい例として列挙した塩基性核のオニウム体が好ましい。

## 【0015】

$Q^1$ および $Q^2$ で表されるアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましい。 $Q^1$ で表されるアリール基は、ジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基を置換基として有しているのが好ましい。 $Q^2$ で表されるアリール基は、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基、ハロゲン原子等の電子吸引性基を置換基として有しているのが好ましい。 $Q^1$ および $Q^2$ で表される複素環基には、無置換の複素環基および置換基を有する複素環基が含まれる。具体的には、ピロール、インドール、フラン、チオフエン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクロマンが好ましい。

## 【0016】

$Q^3$ で表されるアリール基または複素環基のオニウム体としては、フェニル基およびナフチル基等のアリール基、または上述の $Q^1$ および $Q^2$ で表される複素環基として列挙した複素環基に4級アンモニウム基のようなオニウム基が置換されたオニウム体が挙げられる。また、複素環を構成しているヘテロ原子がカチオンになりオニウム体を形成しているものも含まれる。前記アリール基および複素環基は置換基を有していてもよい。

前記置換基の例としては、水素原子、水酸基、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素）、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、炭素原子数1～8の鎖状または環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、2-ジエチル

アミノエチル)、炭素原子数2~8のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル、2-ヘキセニル)、炭素原子数2~8のアルキニル基(例えば、エチニル、1-ブチニル、3-ヘキシニル)、炭素原子数7~12のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、炭素原子数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、4-アセトアミドフェニル、3-メタンスルホンアミドフェニル、4-メトキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル)、炭素原子数1~10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル、ブタノイル)、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、炭素原子数7~12のアリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル)、炭素原子数1~10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、炭素原子数1~8のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、メトキシエトキシ)、炭素原子数6~12のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、炭素原子数2~12のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素原子数1~12のスルホニルオキシ基(例えば、メチルスルホニルオキシ、フェニルスルホニルオキシ)、炭素原子数0~10のアミノ基(例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、2-カルボキシエチルアミノ)、炭素原子数1~10のアシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド)、炭素原子数1~8のスルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、n-オクチルスルホニルアミノ)、炭素原子数1~10のウレイド基(例えば、ウレイド、メチルウレイド)、炭素原子数2~10のウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、炭素原子数1~12のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素原子数6~12のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ネフチルチオ)、炭素原子数1~8のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル)、炭素原子数7~

12のアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル、2-ナフチルスルホニル）、炭素原子数0～8のスルファモイル基（例えば、無置換スルファモイル、メチルスルファモイル等）、複素環基（例えば、4-ピリジル、ピペリジノ、2-フリル、フルフリル、2-チエニル、2-ピロリル、2-キノリルモルホリノ）等を挙げることができる。

## 【0017】

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ および $L^6$ で表されるメチン基は、無置換のメチン基および置換基を有するメチン基が含まれる。また、メチン基の置換基同士が互いに連結して4、5、6または7員環（例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン）を形成していてもよい。

## 【0018】

$X^{y-}$ で表される陰イオンは、一般式(7)で表される化合物中、陽イオンの電荷を中和するのに必要な陰電荷を供給し得る陰イオンを表す。 $y$ は1もしくは2である、即ち $X$ は1価または2価の陰イオンであるのが好ましい。 $X^{y-}$ で表される陰イオンとしては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ などのハロゲンイオン、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ などのアルキル硫酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、オクタンスルホン酸イオンなどのスルホン酸イオン、酢酸イオン、p-クロロ安息香酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオンなどのカルボン酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $IO_4^-$ 、タングステン酸イオン、タングストリン酸イオンなどのヘテロポリ酸イオン、 $H_2PO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、ピクリン酸イオンなどのフェノラートイオンなどが挙げられる。

## 【0019】

$W^1$ および $W^2$ は、各々独立して、5員または6員の炭素環基、または複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。

## 【0020】

上述した各基が有してもよい置換基には特に制限はなく、具体的には前述したものと同様である。また、置換基同士、あるいは置換基と $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $B^1$ 、

$B^2$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 、および $L^6$ が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0021】

前記一般式(1)～(11)で表される染料の中でも、前記一般式(1)、(2)、(4)、(5)、および(6)で表される染料は、安定的にJ会合体を形成し得るので好ましく、前記一般式(2)および前記一般式(5)で表される染料がより好ましい。特に好ましくは、前記一般式(2)で表される染料である。

【0022】

前記一般式(5)で表されるシアニン染料は、「写真過程の理論」(H. J. James著)第216頁～第222頁にJ会合体を形成し得ることが記載されており、本発明のインクジェット記録用の染料として好ましい。また、一般式(2)で表されるオキソノール染料についても、特開平9-179246号公報、欧州特許第778493号、米国特許第5922593号、同第5928849号、および同第5965333号の各明細書に記載された化合物が、吸収波長が長波長化する会合体を形成し得ることが記載されており、本発明のインクジェット記録用インクの染料として好ましい。

【0023】

前記一般式(1)～(11)で表される染料は、国際特許WO88/04794号、欧州特許EP274,723号、同276,556号、同299,435号、米国特許2,527,583号、同3,486,897号、同3,746,539号、同3,933,798号、同4,130,429号、同4,040,841号、特開昭48-68,623号、同52-92,716号、同55-155,350号、同55-155,351号、同61-205,934号、特開平2-173,630号、同2-230,135号、同2-277,044号、同2-282,244号、同3-7,931号、同3-167,546号、同3-13,937号、同3-206,443号、同3-208,047号、同3-192,157号、同3-216,645号、同3-274,043号、同4-37,841号、同4-45,436号、同4-138,449号、同5-197,077号、特願平5-273,811号、同6-7,761号、同6-

1 5 5, 7 2 7 号等の各公報に記載されている方法、またはそれに準じた方法によって合成することができる。

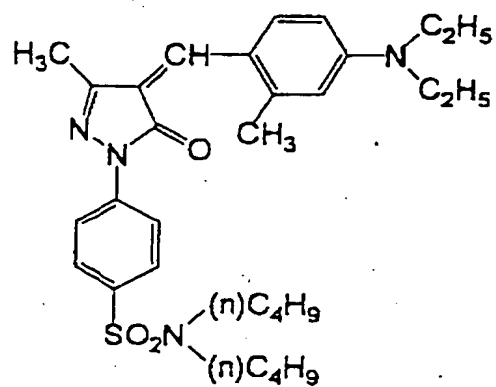
【 0 0 2 4 】

以下に本発明のインクジェット記録用インクに用いられ得る染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は以下の化合物に限定させるものではない。

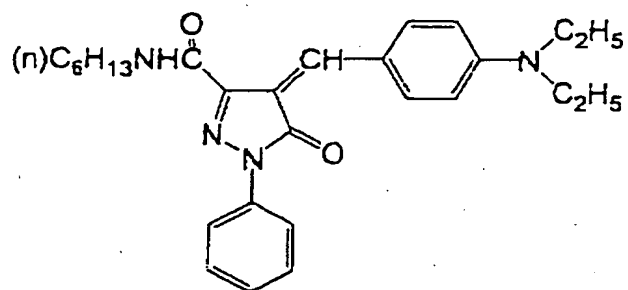
【 0 0 2 5 】

【化 2】

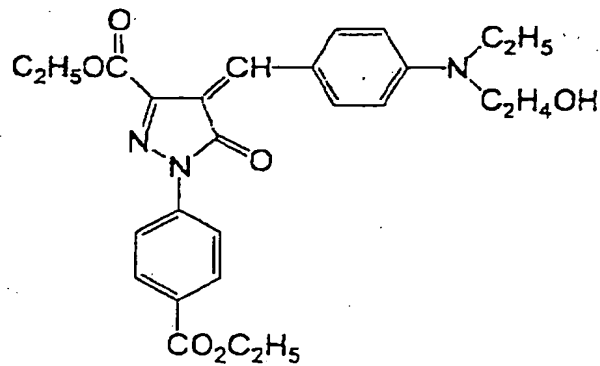
(1-1)



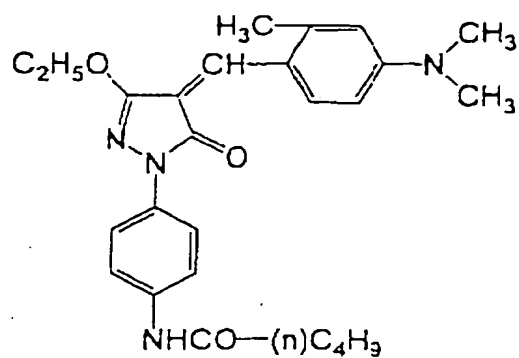
(1-2)



(1-3)



(1-4)

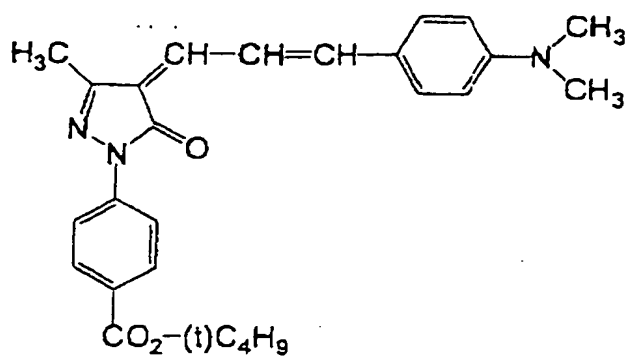


【0026】

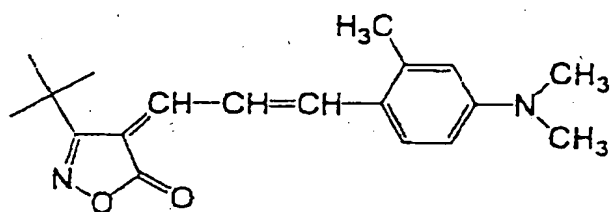


【化 3】

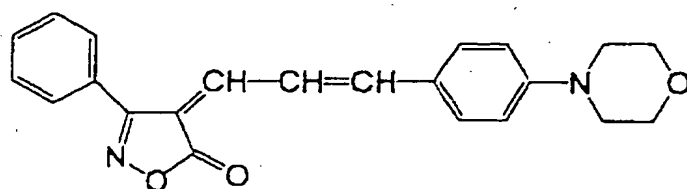
(1-5)



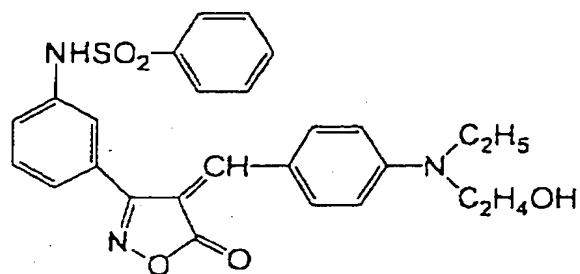
(1-6)



(1-7)



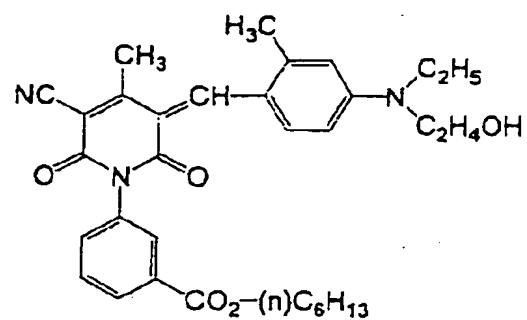
(1-8)



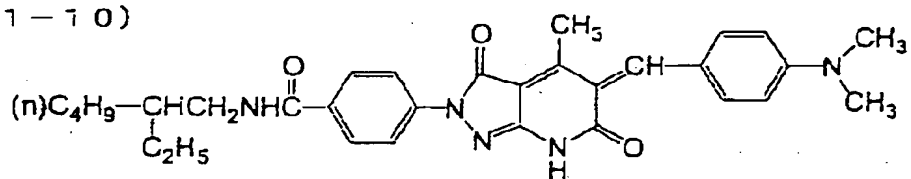
【0027】

【化 4】

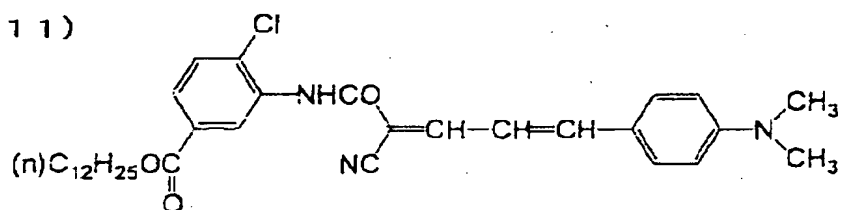
(1-9)



(1-10)



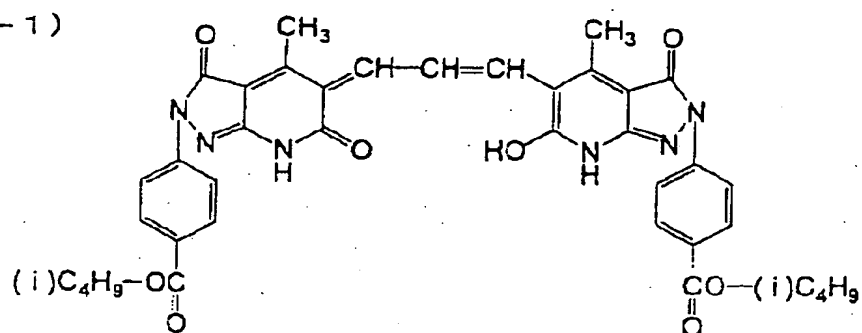
(1-11)



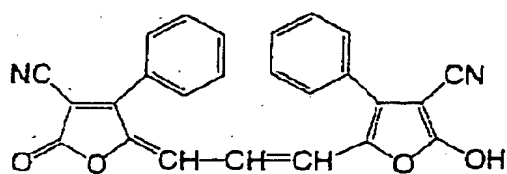
【0028】

【化 5】

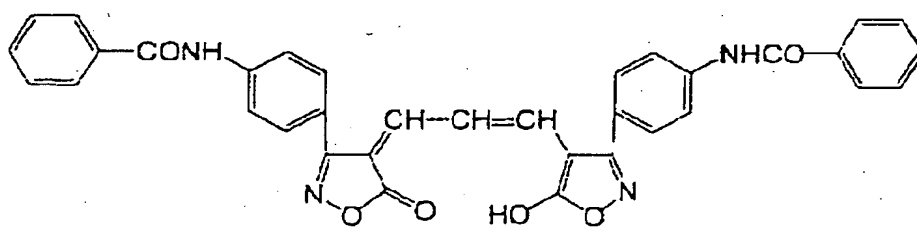
(2-1)



(2-2)

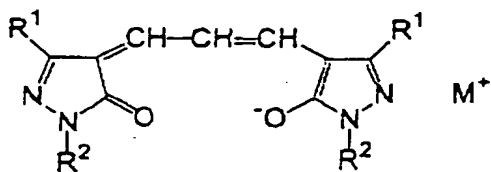


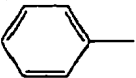
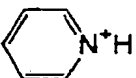
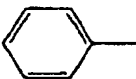
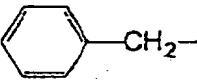
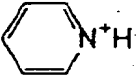
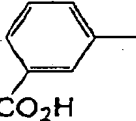
(2-3)



【0029】

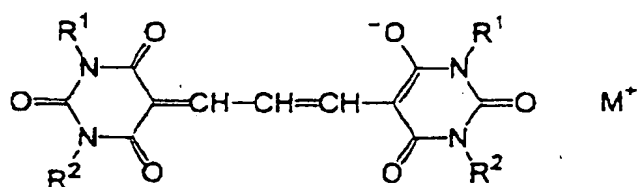
【化 6】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M <sup>+</sup>
2-4	CH <sub>3</sub> -	H <sub>2</sub> NCO-	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H
2-5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	H <sub>2</sub> NCO-	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H
2-6		H <sub>2</sub> NCO-	
2-7	H <sub>2</sub> NCO-	CH <sub>3</sub> -	H <sup>+</sup>
2-8	H <sub>2</sub> NCO-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	H <sup>+</sup>
2-9	H <sub>2</sub> NCO-		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H
2-10		H-	
2-11		H-	H <sup>+</sup>

【0030】

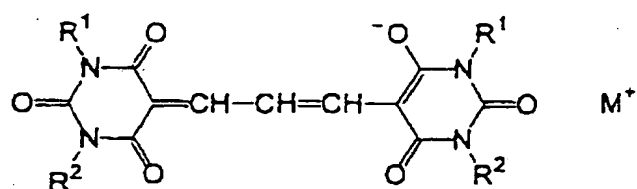
【化 7】



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{M}^+$
2-12		H-	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$
2-13		H-	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$
2-14		H-	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$
2-15		H-	$\text{H}^+$
2-16		H-	$\text{H}^+$
2-17		H-	$\text{Na}^+$
2-18		H-	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$
2-19		H-	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{H}$

【0031】

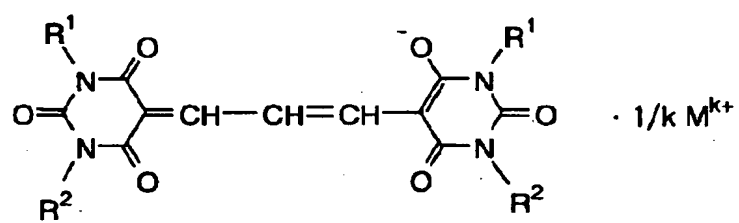
【化 8】



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M <sup>+</sup>
2-20		H-	H <sup>+</sup>
2-21		H-	
2-22		H-	H <sup>+</sup>
2-23		H-	H <sup>+</sup>
2-24		H-	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H
2-25		H-	H <sup>+</sup>
2-26	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	H-	H <sup>+</sup>
2-27	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> -	H-	H <sup>+</sup>
2-28	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	H <sup>+</sup>

【0032】

【化 9】

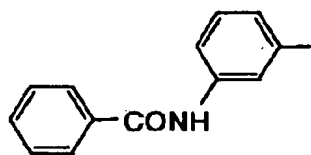


R<sup>1</sup>

R<sup>2</sup>

M<sup>k+</sup>

2-20a



H<sup>-</sup>

Ca<sup>2+</sup>

2-20b

//

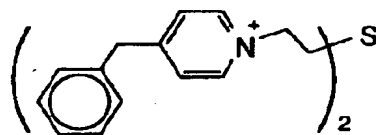
//

Al<sup>3+</sup>

2-20c

//

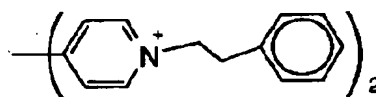
//



2-20d

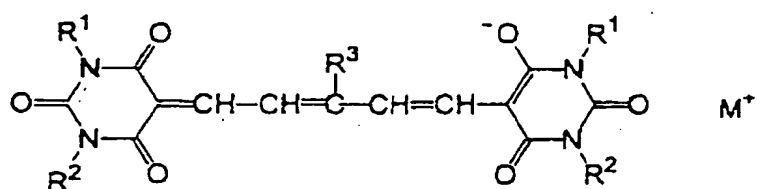
//

//



【0033】

【化 10】



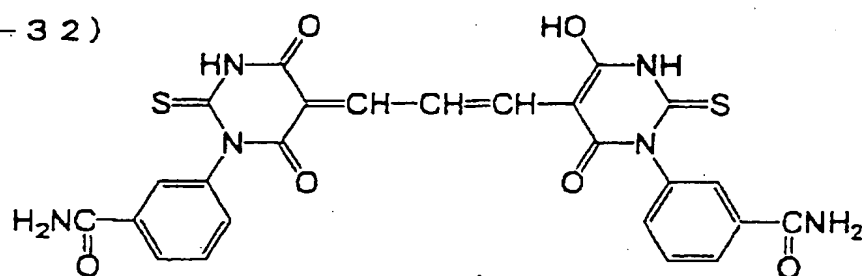
	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$M^+$
2-29		H-	-CH <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>
2-30		H-	-H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H
2-31		H-		H <sup>+</sup>

【0034】

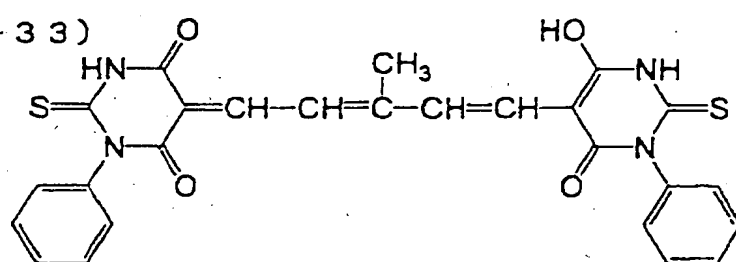


【化 1 1】

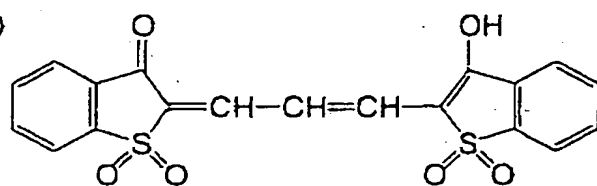
(2-32)



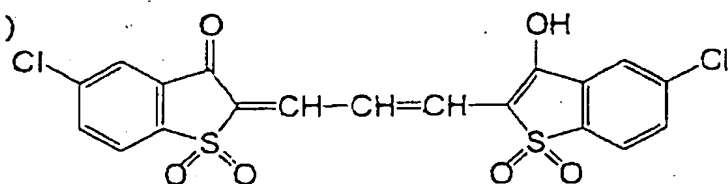
(2-33)



(2-34)

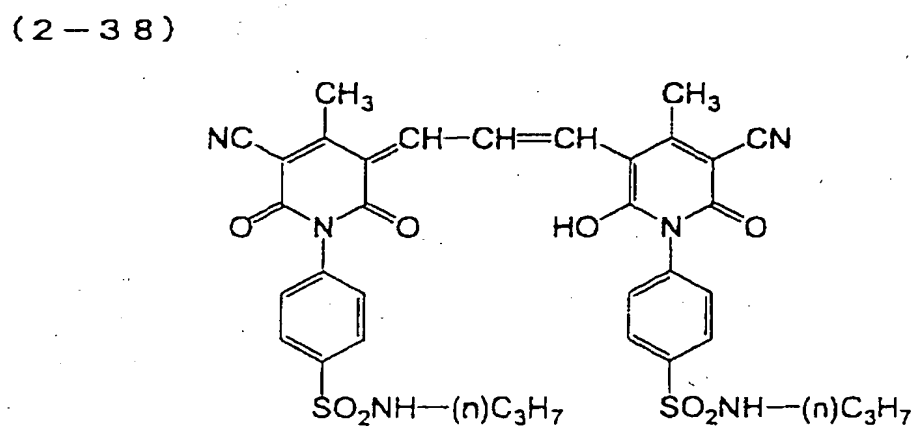
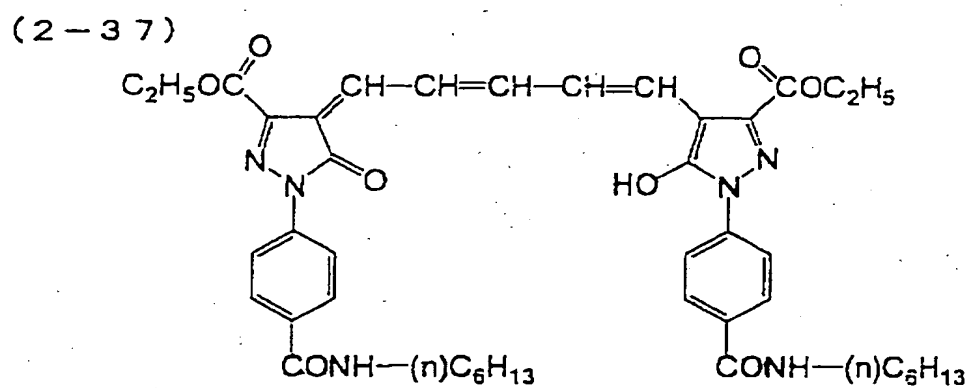
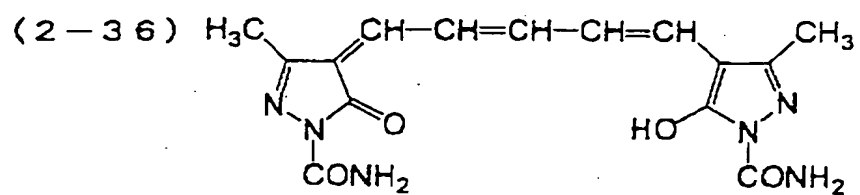


(2-35)



【0035】

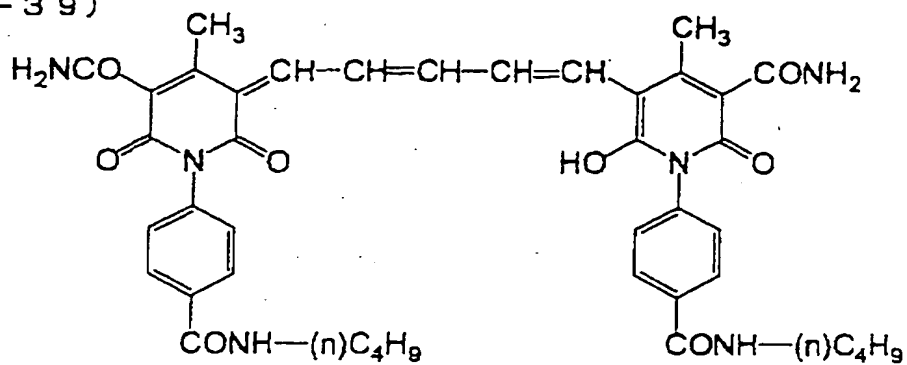
【化 1 2】



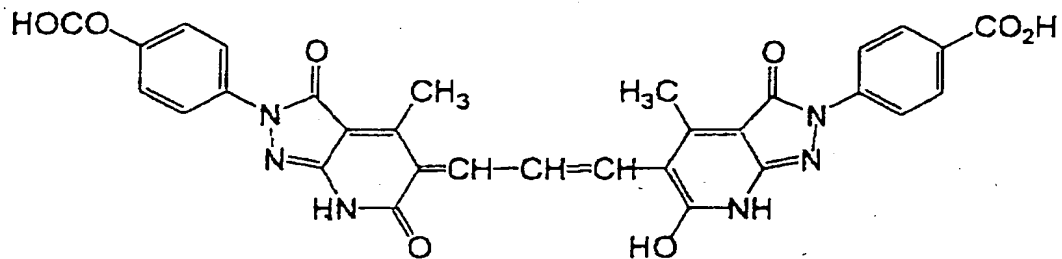
【0036】

【化 13】

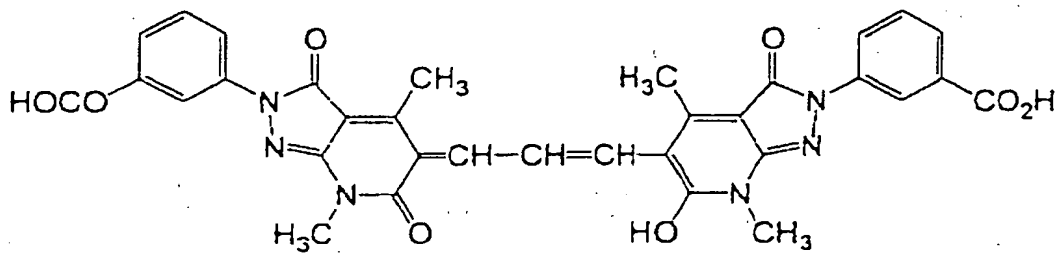
(2-39)



(2-40)



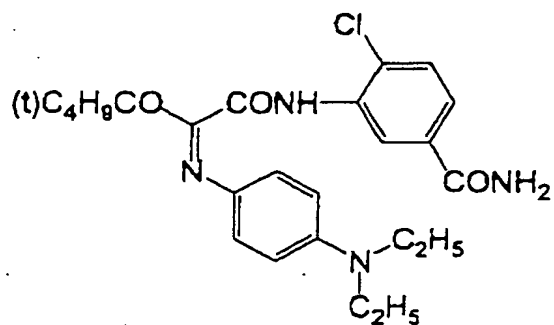
(2-41)



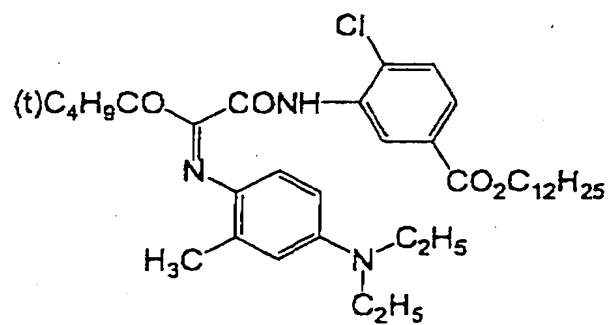
【0037】

【化 14】

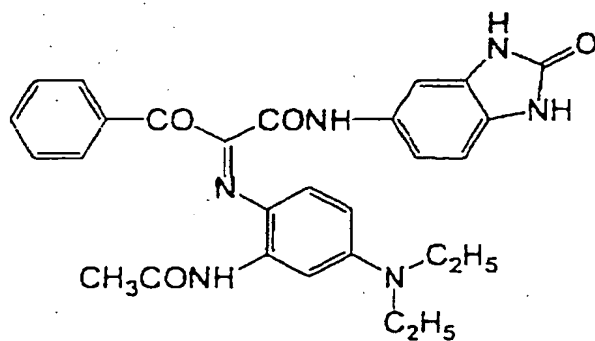
(3-1)



(3-2)



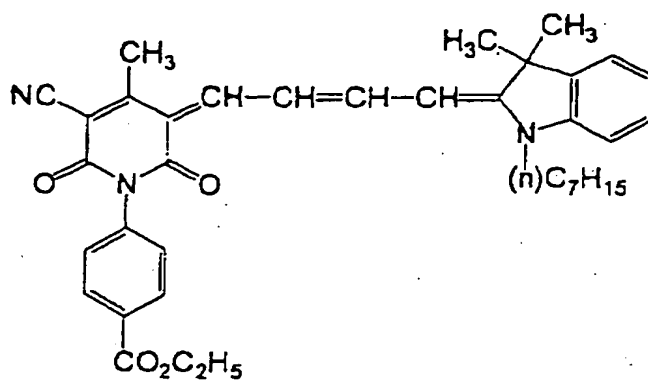
(3-3)



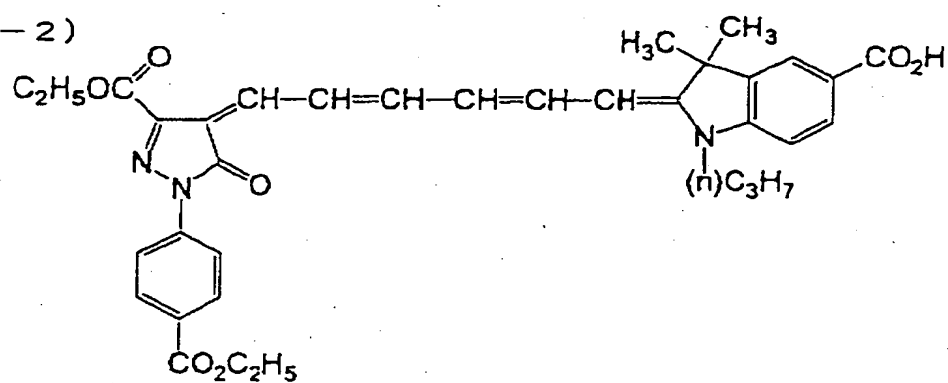
【0038】

【化 15】

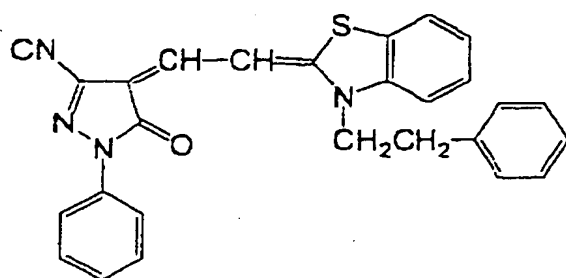
(4-1)



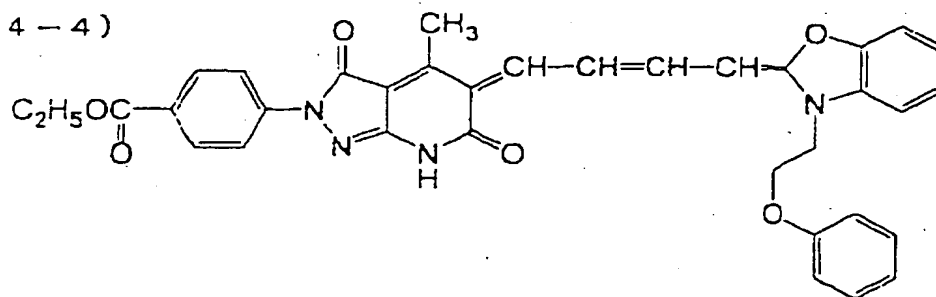
(4-2)



(4-3)

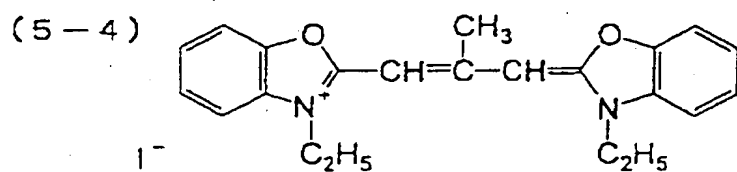
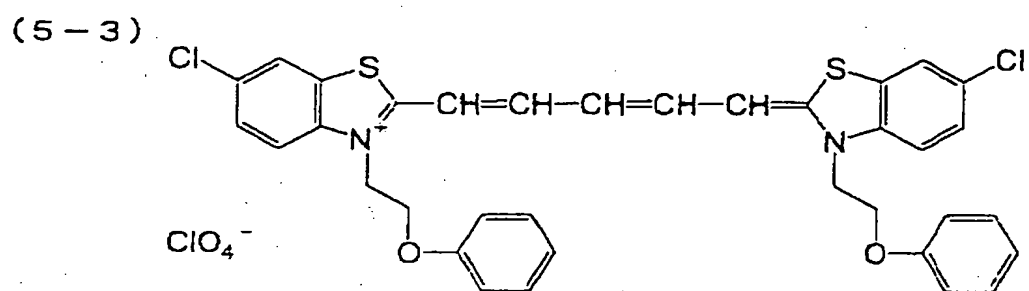
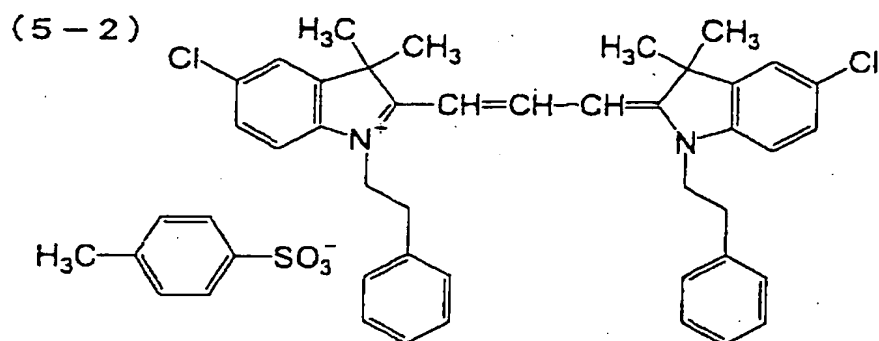
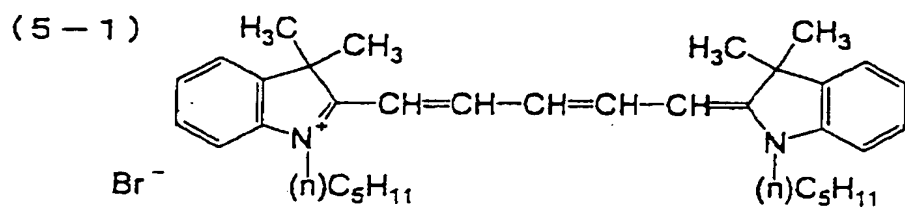


(4-4)



【0039】

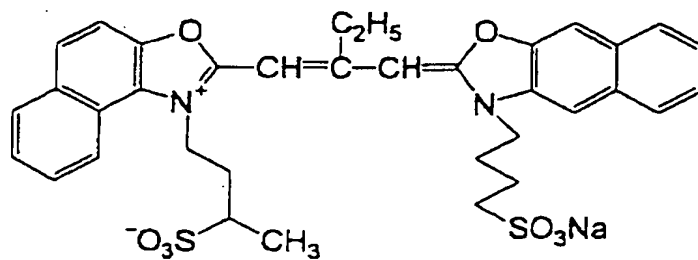
【化 16】



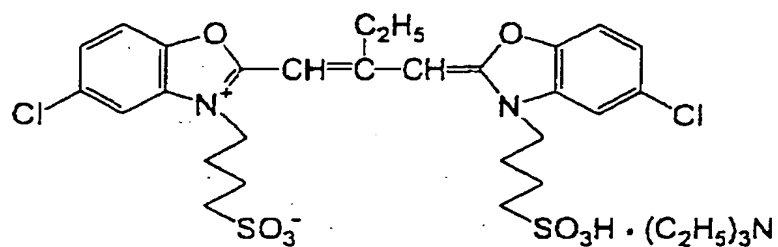
【0040】

【化 17】

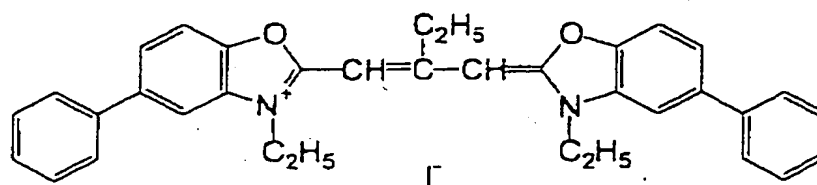
(5-5)



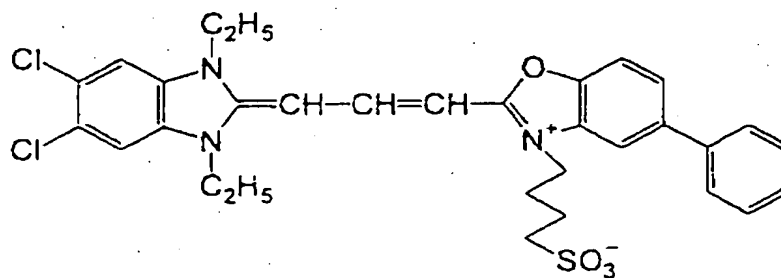
(5-6)



(5-7)



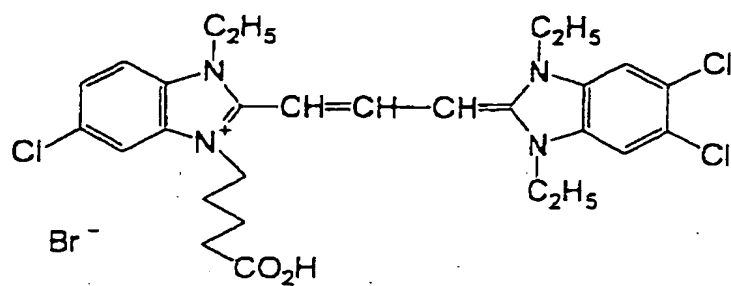
(5-8)



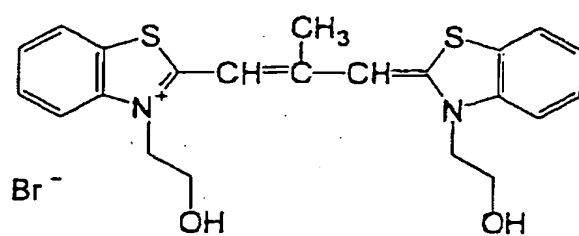
【0041】

【化 18】

(5-9)



(5-10)

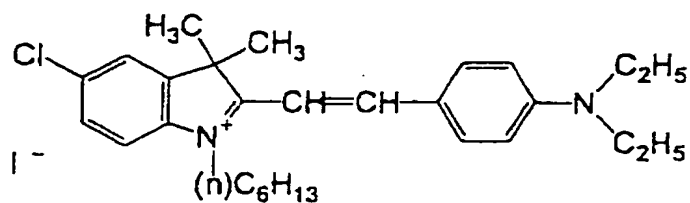


【0042】

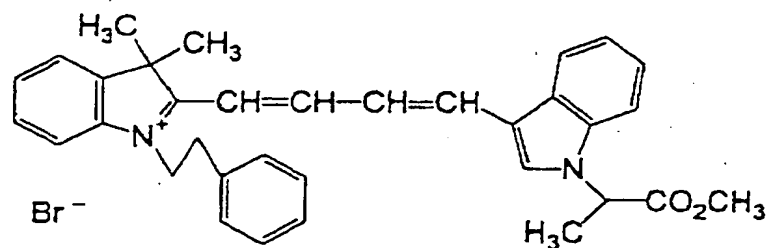


【化 19】

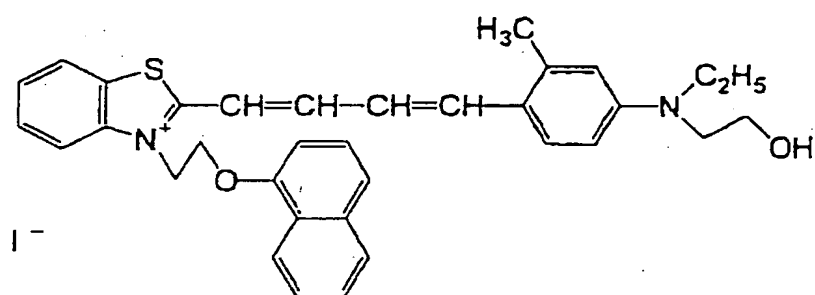
(6-1)



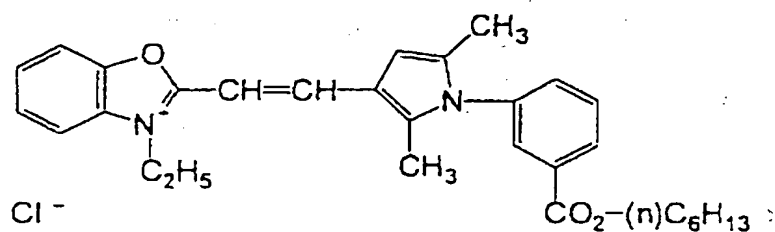
(6-2)



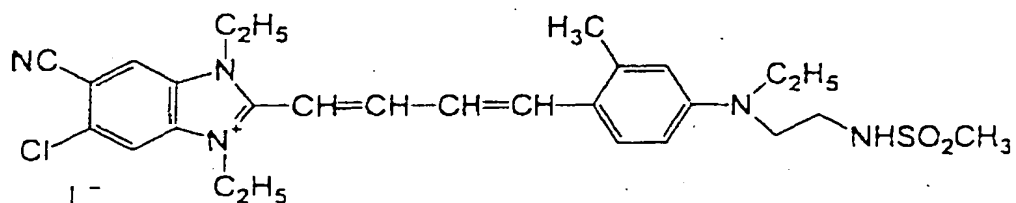
(6-3)



(6-4)

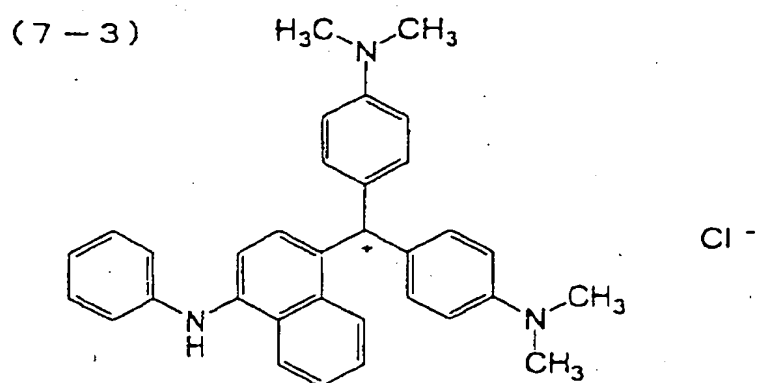
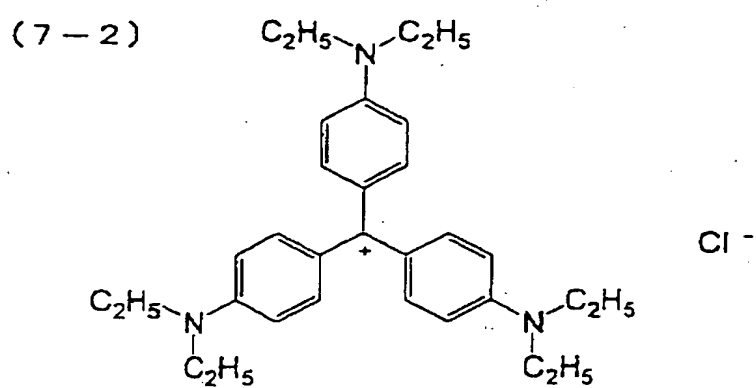
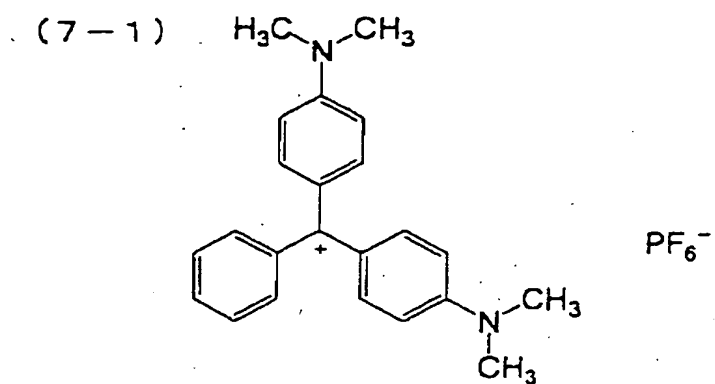


(6-5)



【0043】

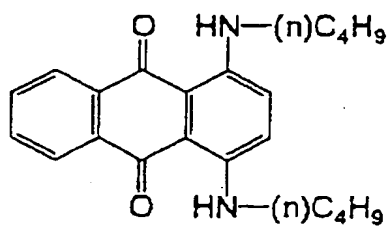
【化 20】



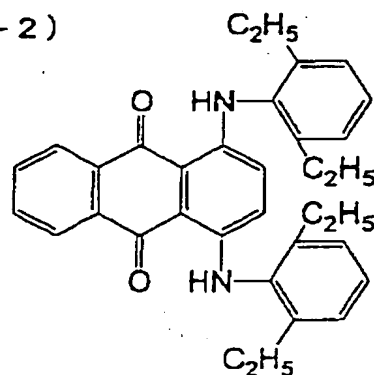
【0044】

【化 2 1】

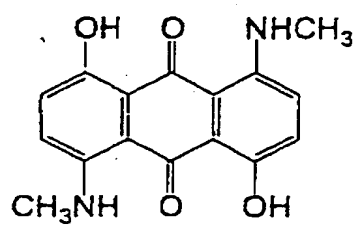
(8-1)



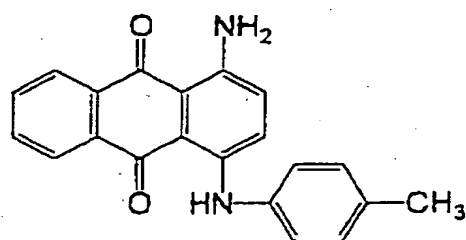
(8-2)



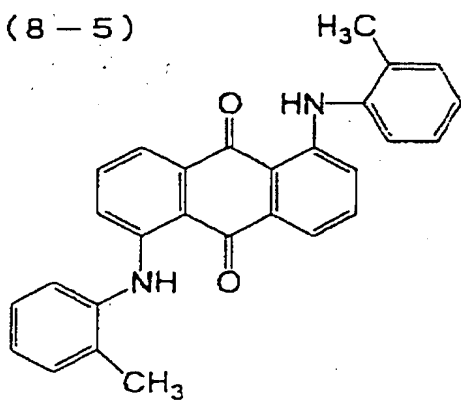
(8-3)



(8-4)



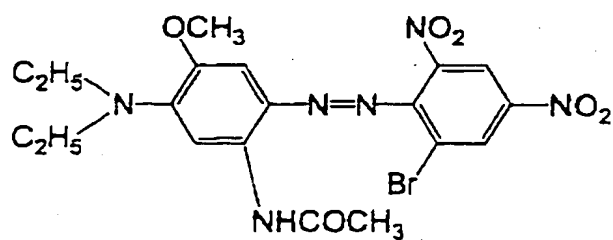
(8-5)



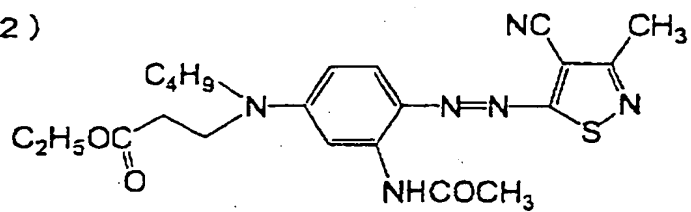
【0045】

【化 2 2】

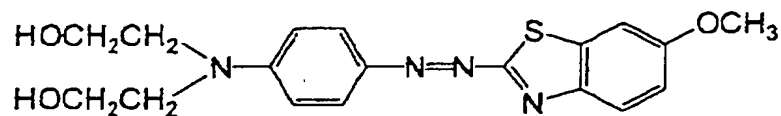
(9-1)



(9-2)



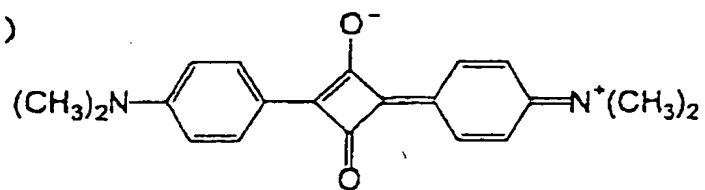
(9-3)



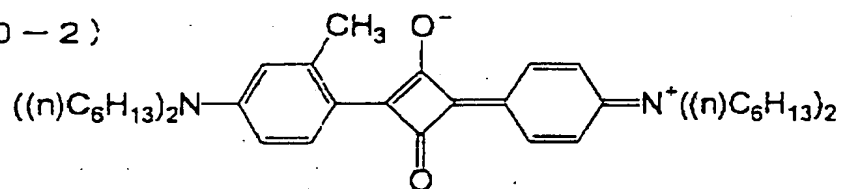
【0046】

【化 23】

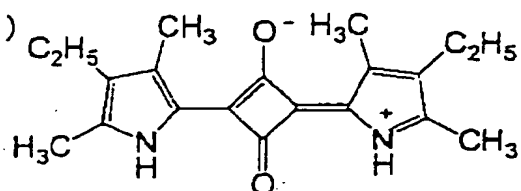
(10-1)



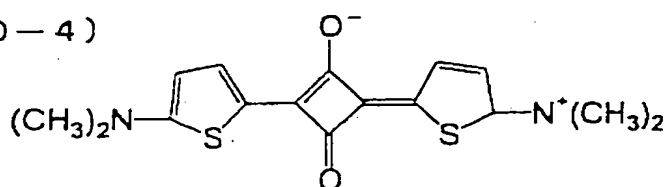
(10-2)



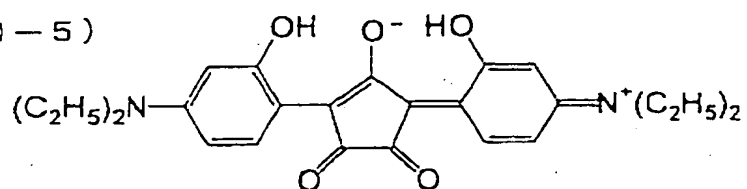
(10-3)



(10-4)

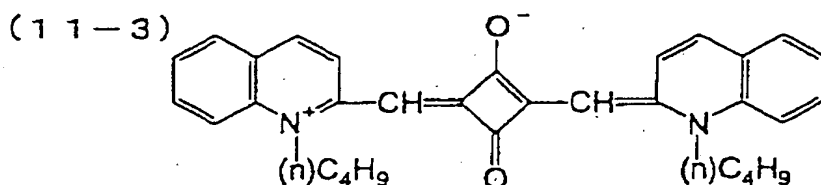
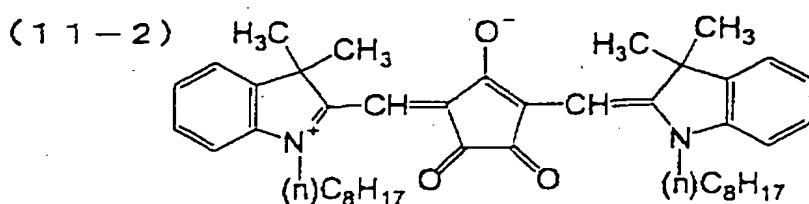
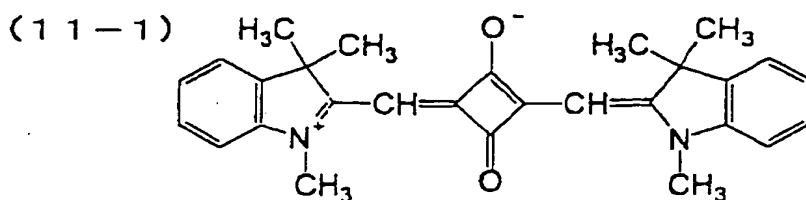


(10-5)



【0047】

## 【化 24】



## 【0048】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、水性媒体に、あらかじめ調製した染料のJ会合体を分散して作製しても良い。また、J会合体形成を促進する化合物を含んだ水性媒体に、染料を徐々に溶解させ、水性媒体中でJ会合体粒子を形成しても良い。いずれの場合においても、分散機（例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル）を用い、J会合体の微粒子を得ることが好ましい。上記の二つの方法の間では、J会合体形成を促進する化合物を含んだ水性媒体に、染料を徐々に溶解させ、水性媒体中でJ会合体粒子を形成する方式が、分散エネルギーも少なく済み、より好ましい。

尚、本発明における「水性媒体」とは、水または水と少量の水溶性有機溶媒との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを

意味する。

【0049】

染料の J 会合体形成を促進するには、「写真過程の理論」(T. H. James 著)第 220 頁に記載されている様に、水性媒体の誘電率を向上させるのが好ましい。例えば、水性媒体の水の含有比率を高めることによって、水性媒体の誘電率を向上させることができる。また、電荷を有する物質、塩等を会合促進剤として添加することによって、水性媒体の誘電率を向上させることができる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、無機金属塩(例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム等)、4 級アンモニウム塩等の有機オニウム塩、有機オニウム基含有ポリマー、酸基含有ポリマー、ゼラチン等が前記会合促進剤として挙げられる。その他、特開平 4-141494 号公報に記載されている様に、前記染料の荷電と逆の荷電を有するポリマーの塩が会合促進剤として機能する場合もあり、その様なポリマーの塩としては、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリビニル硫酸が挙げられる。

【0050】

J 会合体粒子の平均粒径が、2 nm 未満では、粒子としての特性(熱、光、化学物質に強い)が得がたく、また、200 nm を超えると、粒子の分散安定性が悪くなるもで、粒径の好ましい範囲は 2 nm ~ 200 nm であり、更に好ましい範囲は 5 nm ~ 100 nm である。

【0051】

次に本発明において必須の成分である、水分散性ポリマー微粒子について述べる。

本発明において、染料の J 会合体微粒子と共に、水分散性ポリマー微粒子を含む水性インクを用い、インクジェット記録をした場合、水性溶媒および水溶性物質は受像層または紙支持体に染み込み、J 会合体微粒子および水分散性ポリマー微粒子が受像紙の表面近くに共存することになる。この時、水分散性ポリマー微粒子の粒径および量を適当に選ぶと、色相が鮮やかで、ブロンズが無い画像が得られることが判明した。特に、受像紙の受像層が、シリカやアルミナの超微粒子を凝集させ、10 nm ~ 30 nm といったような、非常に小さな細孔によって形

成された空隙を持つ、高画質タイプのものの場合、驚くべき効果を発揮することが判明した。すなわち、染料の J 会合体は含むが、水分散性ポリマーは含まないインクを用いて、上記のような高画質タイプの受像紙に記録した場合、受像紙表面に J 会合体がむきだしに並ぶ結果、ブロンズ現象による金属光沢が著しい。それに対し、水分散性ポリマーを含むインクではブロンズが消え、鮮やかな色相の画像が得られる。この原因について、十分には明らかになっていないが、受像紙表面で J 会合体粒子同士が凝集するのを防ぎ、更に表面をポリマーが覆うことによると推測される。

## 【 0 0 5 2 】

尚、水分散性ポリマー微粒子は印字後、皮膜を形成しても良いし、微粒子のままであっても良い。ただし、表面光沢や、耐水性、耐磨耗性のためには皮膜を形成した方が良く、印字後室温で皮膜を形成しない場合は加熱などの手段を更に加えても良い。

## 【 0 0 5 3 】

また、実際にインクジェット記録方式により画像形成する際は、水分散性ポリマー微粒子と染料の J 会合体粒子を含有するインク組成物とを別個に用意し、それぞれ別々に受像紙上に付与しても良い。その際、J 会合体粒子を含有するインク組成物を受像紙上に像様に付与すると同時にまたは後に水分散性ポリマー微粒子を一様に付与しても良いし、水分散性ポリマー微粒子を受像紙上に一様に付与した後に J 会合体粒子を含有するインク組成物を像様に付与しても良い。ただし、水分散性ポリマー微粒子を先に付与する際は、J 会合体粒子を含有するインク組成物が付与された水分散性ポリマー微粒子を通過し、受像層または紙支持体に染み込んでいくことができる状態に受像紙表面近くにある水分散性ポリマー微粒子があるうちに J 会合体粒子を含有するインク組成物を付与する必要がある。

## 【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる水分散性ポリマー微粒子の例として、ポリマー微粒子分散物（ポリマーラテックス）として知られているものがある。通常、ポリマーラテックスは、ビニルモノマーを用いたいわゆる乳化重合法によって調製され、水系媒体にポリマーが微粒子状に分散された物である。



## 【0055】

ポリマーラテックスを構成するポリマーの構造は、下記に代表例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体もしくは自由に組み合わせた共重合体とする事ができる。使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意の物が使用可能である。

## 【0056】

## モノマー群

(a) オレフィン類：エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ブタジエン、ペンタジエン、イソブレン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなど。

(b)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその塩類：アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど。

(c)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の誘導体：アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -ドデシルアクリレートなど）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、アリルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -ドデシルメタクリレートなど）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2ないし100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2ないし100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキ

シプロピレンの付加モル数=2ないし100のもの)、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アシルメタクリレートなど)、不飽和ジカルボン酸の誘導体(例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチルなど)、多官能エステル類(例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントトラメタクリレートなど)など。

(d)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類: 例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなど。

(e) スチレンおよびその誘導体: スチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど。

(f) ビニルエーテル類: メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど。

(g) ビニルエステル類: 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、

サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなど。

(h)その他の重合性単量体：N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホンなど。

#### 【0057】

これらのモノマーを組み合わせた共重合により合成されるラテックスで好ましく選択されるポリマーは主成分がアクリル・メタクリル樹脂、スチレン樹脂、共役ジエン系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の単独または共重合ポリマーからなるものであり、これらの中でもエチレン性不飽和基を主鎖もしくは側鎖に有するポリマー、すなわち共役ジエン類あるいは少なくとも2種の非共役性のエチレン性不飽和基を有し、各不飽和基の重合性の異なるモノマーの少なくとも一種を構成モノマー成分として有するポリマーであることがより好ましく、共役ジエン類を構成成分とするポリマーが特に好ましい。

#### 【0058】

上記の好ましいモノマーである少なくとも2種の非共役性のエチレン性不飽和基を有し、各不飽和基の重合性の異なるモノマーとしては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、N-アリルアクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド等を挙げることができる。また、特に好ましいモノマーである共役ジエンモノマーの具体例としては、1,3-ブタジエン、イソprene、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-n-プロピル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、1- $\alpha$ -ナフチル-1,3-ブタジエン、1- $\beta$ -ナフチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン、1-ブロム-1,3-ブタジエン、1-クロルブタジエン、2-フルオロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロル-1,3-ブタジエン、1,1,2-トリクロル-1,3-ブタジエン及び2-シアノ-1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。

#### 【0059】

以下、表1に本発明の好ましいポリマーラテックスの具体例を挙げるが、本発

明がこれらに限定されるものではない。ここで特に断りの無い限り、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を表す。

【0060】

【表1】

P-1	スチレン/ブタジエン(80/20)
P-2	スチレン/ブタジエン/アクリル酸(70/27/3)
P-3	スチレン/ブタジエン/アクリル酸(48/49/3)
P-4	スチレン/ブタジエン(37/63)
P-5	スチレン/ブタジエン(23/77)
P-6	ブタジエン(単独重合体)
P-7	イソプレン(単独重合体)
P-8	アクリル酸エチル/ブタジエン(40/60)
P-9	アクリル酸エチル/スチレン/ブタジエン(40/30/30)
P-10	イソプレン/スチレン/ビニルトルエン(50/25/25)
P-11	メチルアクリレート(単独重合体)
P-12	エチルアクリレート(単独重合体)
P-13	エチルアクリレート/メチルメタクリレート(70/30)
P-14	エチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(55/40/5)
P-15	n-ブチルアクリレート/スチレン(40/60)
P-16	n-ブチルアクリレート/t-ブチルアクリレート/アクリル酸(47/50/3)
P-17	2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン(50/50)
P-18	n-ブチルメタクリレート(単独重合体)
P-19	n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸(90/10)
P-20	n-ブチルメタクリレート/メトキシポリエチレングリコール(n=9)モノメタクリレート(80/20)
P-21	2-エチルヘキシルメタクリレート/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸(40/40/18/2)
P-22	n-ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート/スチレン/スチレンスルホン酸ソーダ(45/25/25/5)
P-23	ベンジルメタクリレート/メチルアクリレート(80/20)
P-24	スチレン/n-ブチルアクリレート/アリルメタクリレート(40/30/30)
P-25	2-エチルヘキシルメタクリレート/スチレン/アリルメタクリレート/メタクリル酸(30/35/30/5)
P-26	酢酸ビニル(単独重合体)
P-27	t-ブチルアクリルアミド/n-ブチルアクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート(45/45/10)
P-28	メチルアクリレート/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート/アクリル酸(80/17/3)
P-29	エチレングリコールジメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/アクリル酸(5/92/3)
P-30	エチレングリコールジメタクリレート/スチレン/n-ブチルアクリレート(10/45/45)
P-31	エチレングリコールジメタクリレート/エチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート/メトキシポリエチレングリコール(n=23)モノメタクリレート(5/60/20/15)
P-32	ジビニルベンゼン/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート(5/45/50)
P-33	トリビニルシクロヘキサン/n-ブチルメタクリレート/2-カルボキシエチルアクリレート(5/75/20)

## 【0061】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。

## 【0062】

乳化重合法を用いて合成されたポリマーラテックスは、通常の溶液重合などと比べて、連鎖移動剤等を用いない限り、その分子量は高く、通常10万以上の質量平均分子量を有する。また、共役ジエンモノマーを用いた場合や2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いた場合、架橋反応により実質的に無限大の分子量となる場合もある。

## 【0063】

ポリマーラテックスを合成するために用いられる乳化重合法について以下に説明する。乳化重合法は、少なくとも1種の乳化剤を用いて、水あるいは水と水に混和しうる有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、アセトン等）の混合溶媒中で、分散媒に対して5ないし150質量%程度のモノマーを、モノマーに対して0.1ないし20質量%の乳化剤を用いて乳化させ、モノマーに対して0.02ないし5質量%のラジカル重合開始剤を用いて、一般に30℃ないし約100℃、好ましくは40℃ないし90℃の温度で、攪拌下行われる。水に混和し得る有機溶媒の量は水に対して体積比で0～100%、好ましくは0～50%である。

## 【0064】

重合開始剤としては、アゾビス化合物、パーオキシサイド、ハイドロパーオキシサイド、レドックス触媒などがあり、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、 $t$ -ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシサイド、イソプロピルパーカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチル-

N-〔1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕等のアゾ化合物が挙げられる。この中でも過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

## 【0065】

乳化剤としてはアニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤の他、水溶性ポリマー等がある。その具体例としては、例えばラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメチル-1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ラウリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-2-エチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリビニルアルコール、特公昭53-6190号公報に記載の乳化剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。

## 【0066】

乳化重合においては、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ容易に変更できる事は言うまでもない。また、乳化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水性媒体を予め反応容器に全量入れておき、開始剤を投入して行っても良いし、必要に応じてモノマー、開始剤溶液のいずれか、もしくはその両者の一部あるいは全量を滴下しながら行っても良い。本発明に用いることのできるラテックスは通常の乳化重合法の手法を用いる事により、容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については以下の成書に詳しい。

「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978)）」、  
「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993)）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行(1970)）」。

また、特にソープフリーラテックスとして知られているものも好ましく用いることができる。

## 【0067】

本発明に用いることのできる水分散性ポリマー微粒子の、他の例として、水不

溶性の解離基含有ポリマーが挙げられる。水不溶性の解離基含有ポリマーとは、イオン性の解離基を有するポリマーを言う。前記イオン性の解離基には、三級アミノ基、四級アンモニウム基等のカチオン性解離基、およびカルボン酸、スルホン酸、リン酸等のアニオン性の解離基が含まれる。前記解離基含有ポリマーとしては、例えばビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）が挙げられる。前記水不溶性の解離基含有ポリマーは、水分散性すなわち自己乳化性を有するポリマーである事が好ましい。

## 【0068】

解離基含有ビニルポリマーが含有する解離基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、またはこれらの塩（例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩）のようなアニオン性基、あるいは一級、二級、三級アミン、またはこれらの塩（例えば有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩）、四級アンモニウム塩の如きカチオン性基が挙げられるが、中でもアニオン性基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。

## 【0069】

前記カルボン酸を解離基として含有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）などが挙げられる。

## 【0070】

前記スルホン酸を解離基として含有するモノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホ

ン酸など)、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸(例えば、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など)、アクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など)、メタクリルアミドアルキルスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など)などが挙げられる。

#### 【0071】

前記リン酸を解離基として含有するモノマーとしては、例えば、リン酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、リン酸モノメタクリロイルオキシエチルエステルなどが挙げられる。

#### 【0072】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が特に好ましい。

#### 【0073】

前記カチオン性の解離基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーや、N-2-アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルベンジル-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマーが挙げられる。

#### 【0074】

また、上記の解離基含有モノマーは、解離基を有しないモノマーと共重合させてもよく、それに用いられるモノマーとしては以下のものを挙げる事ができる。

すなわち、



アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブロモ-2-メトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

#### 【0075】

メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジブチレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブト

キシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルメタクリレート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

## 【0076】

ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

## 【0077】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、*tert*-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

## 【0078】

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0079】

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられる。

【0080】

スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0081】

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0082】

その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデンなどが挙げられる。

【0083】

また、以下に挙げるような非イオン性分散性基を含有するモノマーを共重合する事も好ましく、このようなモノマーの例としては、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマーなどが挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰返し数としては、8～50が好ましく、10～30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。

#### 【0084】

次に前記の解離基含有縮合系ポリマーについて詳細に説明する。

前記解離基含有ポリウレタンは基本的にジオール化合物とジイソシアネート化合物を原料とした重付加反応により合成される。

#### 【0085】

ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとしてエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量＝200～4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量＝200～1000）、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等を挙げる事ができる。

#### 【0086】

ジイソシアネートの好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシ

リレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等を挙げることができる。

## 【0087】

解離性基含有ポリウレタンは、例えばポリウレタンの合成時に解離基を含有するジオールを使用する事によって得られる。その場合は、解離基はポリマー主鎖からの置換基としてポリウレタンに導入される。解離基、特にアニオン性基を有するジオールとしては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサン酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

## 【0088】

解離基含有ポリウレタンが含有する解離基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、またはこれらの塩(例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性基、あるいは一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩の如きカチオン性基が挙げられ、中でもアニオン性基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。

## 【0089】

前記ポリエステルは、基本的にジオール化合物とジカルボン酸化合物の縮合反応によって合成される。

ジカルボン酸化合物の具体的な例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テ

レフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、 $\omega$ -ポリ(エチレンオキシド)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸などを挙げることができる。

これらの化合物は、ジオール化合物と重縮合反応を行う際に、ジカルボン酸のアルキルエステル(例えば、ジメチルエステル)やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いても良いし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いても良い。

#### 【0090】

解離基含有ポリエステルは、カルボン酸以外に、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、スルフィン酸基、またはこれらの塩(例えば、Na, K等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性基、あるいは三級アミンまたはこれらの塩(例えば、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸)や無機酸(塩酸、硫酸など)の塩)、四級アンモニウム塩の如きカチオン性基のような解離基を有するジカルボン酸化合物を用いて合成する事により得られる。解離基含有ポリエステルが含有するカルボン酸以外の解離基としては、アニオン性基が好ましく、特にスルホン酸基が好ましい。

#### 【0091】

前記スルホン酸基を有するジカルボン酸、ジオール原料の好ましい例としては、スルホフタル酸類(3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸)、スルホコハク酸、スルホナフタレンジカルボン酸類(4-スルホ-1,8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1,5-ナフタレンジカルボン酸等)、3,5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を挙げることができる。

#### 【0092】

ジオール化合物としては、上記ポリウレタンにおいて記載したジオール類と同じ群から選ばれる化合物を用いる事ができる。

前記ポリエステルは、代表的な合成法は上記のジオール化合物とジカルボン酸もしくはその誘導体の縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸（例えば、1,2-ヒドロキシステアリン酸）のようなヒドロキシカルボン酸を縮合して得る事もできるし、環状エーテルとラクトン類の開環重合法（講座重合反応論 6 開環重合 (I) 三枝武夫著(化学同人、1971年)に詳しい）等の方法で得られるポリエステルも本発明に好適に用いる事ができる。

#### 【0093】

前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合もしくはラクタム類の開環重合等によって得ることができる。

ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン等を挙げることができ、アミノカルボン酸としてはグリシン、アラニン、フェニルアラニン、 $\omega$ -アミノヘキサン酸、 $\omega$ -アミノデカン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、アントラニル酸が挙げられる。また、開環重合に用い得る単量体としては $\epsilon$ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン等を挙げることができる。

ジカルボン酸化合物としては、上記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と同じ群から選ばれる化合物を用いる事ができる。

#### 【0094】

前記ポリウレアは、基本的にジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加もしくはジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応によって得ることができ、原料であるジアミン化合物は上記ポリアミドにおいて記載したジアミン類、ジイソシアネート化合物は上記ポリウレタンにおいて記載したジイソシアネート類と同じ群から選ばれる化合物を用いる事ができる。

## 【0095】

前記ポリカーボネートは、基本的にジオール化合物とホスゲンもしくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル）を反応させる事により得ることができ、原料であるジオール化合物は上記ポリウレタンにおいて記載したジオール類と同じ群からなる化合物を用いる事ができる。

## 【0096】

前記解離基は、種々の方法で前記各ポリマーに導入することができる。例えばポリウレタンの場合、前記したように、解離基を含有するジオールを合成時に用いて、ポリマー主鎖からの置換基として導入する事ができる。また、前記水不溶性ポリマーとしてポリエステルを使用する場合のように、ポリマーの末端にジカルボン酸の未反応末端として残存させる事によって導入する事もできる。さらに、前記各ポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって解離基を導入できる化合物を作用させて導入する事もできる。

## 【0097】

以上述べてきた解離基含有ポリマーは、ビニルポリマー、縮合ポリマーともに、必要な構成原料を1種ずつ用いても良いし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性）に応じて、それぞれ2種以上を任意の割合で用いる事ができる。

## 【0098】

また、前記解離基含有ポリマーの中でも、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

## 【0099】

前記解離性基の含量が、少なすぎても多すぎても解離基含有ポリマーの自己乳化性が小さく、染料の微粒子分散物の安定化効果が小さくなる傾向があるので、前記解離基含有ポリマーにおける解離性基の含量として好ましい範囲は、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ であり、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ の範囲がより好ましい。



## 【0100】

尚、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基である3級アミンでは、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

## 【0101】

前記解離基含有ポリマーにおいて、優れた分散安定性付与、解離基導入の容易さ等を勘案すると、より好ましいのはビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステルであり、特に好ましいのはビニルポリマーである。

## 【0102】

前記解離基含有ビニルポリマーの具体例（PP-1）～（PP-54）を表2および表3に列挙するが、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。尚、括弧内の比は質量比を意味する。

## 【0103】

【表 2】

PP-1)	tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
PP-2)	n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(95:5)
PP-3)	メチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
PP-4)	sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
PP-5)	エチルアクリレート-アクリル酸(95:5)
PP-6)	イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
PP-7)	n-ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)
PP-8)	イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
PP-9)	n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)
PP-10)	メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(47.5:47.5:5)
PP-11)	2-エチルヘキシルメタクリレート-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体(40:55:5)
PP-12)	3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)
PP-13)	シクロヘキシルメタクリレート-アリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(70:20:10)
PP-14)	イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:15:5)
PP-15)	エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(82:15:3)
PP-16)	メチルメタクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート-アクリル酸共重合体(47.5:47.5:5)
PP-17)	イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:25:5)
PP-18)	イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリコールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:10:5)
PP-19)	イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(85:10:5)
PP-20)	イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)
PP-21)	tert-ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88:12)
PP-22)	ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80:10:10)
PP-23)	2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(35:60:5)
PP-24)	エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95:5)
PP-25)	エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
PP-26)	n-ブチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95:5)
PP-27)	ビニルアセテール-メタクリル酸共重合体(85:15)
PP-28)	n-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)
PP-29)	tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:85:15)
PP-30)	n-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)
PP-31)	n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(50:40:10)
PP-32)	イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)
PP-33)	n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
PP-34)	n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
PP-35)	イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)
PP-36)	エチルメタクリレート-2-カルボキシエチルメタクリレート共重合体(90:10)
PP-37)	n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-38)	エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-39)	n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(60:35:5)
PP-40)	n-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)
PP-41)	n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-42)	イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

【0104】

【表 3】

PP-43)	n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-44)	エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-45)	エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:35:5)
PP-46)	tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)
PP-47)	tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(70:27:3)
PP-48)	イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(85:30:5)
PP-49)	イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(88:12)
PP-50)	n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-51)	n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
PP-52)	エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
PP-53)	エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)
PP-54)	n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(88:12)

## 【0105】

また前記解離基含有ポリマーのうち、縮合系ポリマーの具体例(PP-55)～(PP-74))を表4に挙げるが、本発明がこれらに限定されるものではない。各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表してある。またポリエステル、ポリアミド等縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何に関わらずすべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比は、各成分のモル百分率比を意味する。

## 【0106】

【表 4】

PP-55)	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/20/10)
PP-56)	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/ポリエチレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/10/20)
PP-57)	1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)
PP-58)	1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸ポリブチレンオキシド(Mw=500)(35/15/25/25)
PP-59)	イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)
PP-60)	トルエンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸ポリエチレングリコール(Mw=1000)/シクロヘキサジメタノール(50/10/10/30)
PP-61)	ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)
PP-62)	ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/20/15/10/5)
PP-63)	テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)
PP-64)	テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール(22/22/8/25/15/10)
PP-65)	イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール(40/10/40/10)
PP-66)	シクロヘキサジカルボン酸/イソフタル酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸/シクロヘキサジメタノール/エチレングリコール(30/20/5/25/20)
PP-67)	11-アミノウンデカン酸(100)
PP-68)	12-アミノドデカン酸(100)
PP-69)	ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物(100)
PP-70)	11-アミノウンデカン酸/1-アミノヘプタン酸(50/50)
PP-71)	ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)
PP-72)	N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサジカルボン酸(50/20/30)
PP-73)	トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/40/10)
PP-74)	11-アミノウンデカン酸/ヘキサメチレンジアミン/尿素(33/33/33)

【0107】

上記の解離基含有縮合系ポリマーの合成に関しては、「高分子実験学(第5巻) 重縮合と重付加(神原周編集、共立出版(株)発行(1980))」、「ポリエステル樹脂ハンドブック(滝山栄一郎著、日刊工業新聞社発行(1988))」、「ポリウレタン樹脂ハンドブック(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))」、「高分子合成の実験法(大津隆行・木下雅悦 共著、化学同人発行(1972))」、特公昭33-1141号、同37-7641号、同39-5989号、同40-27349号、同42-5118号、同42-24194号、同45-10957号、同48-25435号、同49-36942号、同52-81344号、特開昭56-88454号、特開平6-340835号などの各公報に記載されている公知

の方法を用いる事ができる。

【0108】

インクジェットヘッドの目詰まりの防止や所望の効果（色相、色再現性およびブロンズ改善）を十分に得るためには、本発明における解離基含有ポリマーの分子量(Mw)の好ましい範囲は、通常1000から200000であり、2000から50000がより好ましい。さらに、ポリマー微粒子の平均粒径が10nm～400nmの範囲にあるものが好ましく、20～200nmの範囲にあるものがより好ましい。また、水分散性ポリマー微粒子の含有量が、固形分として、染料のJ会合体の1倍～10倍量のものが好ましく、2～6倍量のものがより好ましい。以上のポリマー微粒子は、単独で、あるいは2種以上混合して用いても良い。

【0109】

本発明においては、水性媒体中に前記染料のJ会合体粒子を分散させ、ついで水分散性ポリマー微粒子の水分散物、およびその他の添加物を加えてインクを調製することが好ましい。

【0110】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中には、前記染料のJ会合体を0.2～10質量部含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、J会合体を形成し得る染料とともに、他の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0111】

本発明では、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0112】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が

好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

## 【0113】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

## 【0114】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号

公報、同 8-53427 号公報、同 8-239368 号公報、同 10-182621 号公報、特表平 8-501291 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No. 24239 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

## 【0115】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 VII の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

## 【0116】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～1.00 質量%使用するのが好ましい。

## 【0117】

本発明に使用される pH 調整剤は、着色微粒子分散液の pH 調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、pH 4.5～10.0 となるように添加するのが好ましく、pH 6～10.0 となるよう添加するのがより好ましい。pH 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチ

ルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

#### 【0118】

本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFY NOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号公報の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで20～60 mN/m $\cdot$ s が好ましい。さらに25～45 mN/m が好ましい。

#### 【0119】

本発明のインクの粘度は30 mPa $\cdot$ s 以下が好ましく、更に20 mPa $\cdot$ s 以下に調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的で粘度調整剤が使



用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

## 【0120】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

## 【0121】

本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、およびイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。これらの種々の色相のインクの少なくとも1つが、本発明のインクジェット記録用インクであると、色相が良好なフルカラー画像を形成できるので好ましい。さらに、これらの種々の色相のインクの全てが、本発明のインクジェット記録用インクであると、色相が優れたフルカラー画像を形成できるので、より好ましい。

## 【0122】

本発明のインクを用いたインクジェット記録方法に使用される受像材料としては、普通紙、コート紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。受像材料としてコート紙を用いると、画質、画像保存耐久性が向上するので好ましい。

## 【0123】

本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、

フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

#### 【0124】

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み10～250 $\mu$ m、坪量は10～250 $g/m^2$ が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

#### 【0125】

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラ

ミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

## 【0126】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

## 【0127】

インク受容層は、顔料及び水性結着剤（水性バインダー）の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

## 【0128】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同33

09690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

## 【0129】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

## 【0130】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

## 【0131】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

## 【0132】

硬膜剤としては特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 2 2 頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

## 【 0 1 3 3 】

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

## 【 0 1 3 4 】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤（水性バインダー）、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

## 【 0 1 3 5 】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

## 【 0 1 3 6 】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポ

リマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（4 0℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

## 【 0 1 3 7 】

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

## 【 0 1 3 8 】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によってなんら制限されるものではない。

## 【 0 1 3 9 】

## （実施例 1）

下記の組成物を、0. 3 mm ジルコニアビーズを用い、サンドグラインダーミルで、1 2 0 0 回転で 3 時間分散混合し、染料の J 会合体の分散物を得た。

染料 2 - 2 0	1. 5 g
p - t - オクチルフェニルポリオキシエチレンスルホン酸ソーダ	0. 6 g
1 N 水酸化ナトリウム	2. 2 c c

水

71cc

この分散物の粒径をHoneywell製Microtrac UPA150で測定したところ、体積平均粒径は40nmであった。

この分散液を用い、下記組成のインクジェット用記録液（インク1）を調製した。

上記分散液	12.5g
エチレングリコール	1.3g
グリセリン	1.3g
Nipol LX438C*	1.7g
水	全体で25gになる量

\*日本ゼオン製スチレンブタジエンラテックス45%水溶液

平均粒子径150nm

得られたインク1を用い、インクジェットプリンター（PM770C、セイコーエプソン（株）製）により、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、フォト光沢紙EX）に画像を記録した。

得られた画像はきわめて鮮やかなマゼンタ画像であり、 $\lambda_{\max}$ が550nm、半値幅60nmとシャープな吸収を示した。

なお、上記染料2-20をDMFに溶解して吸収スペクトルを測定した場合、その $\lambda_{\max}$ は490nmであった。従って、前記のインクによる画像は60nm長波シフトしたJ会合体によるものである。

【0140】

（実施例2）

攪拌装置、還流冷却管を装着した200ml三口フラスコに、水不溶性の解離基含有ポリマー（PP-10）3.0gとイソプロピルアルコール17gを入れ、溶液としたのち、炭酸水素ナトリウム0.17gと蒸留水1gを入れ、攪拌下80℃に加熱した。

この混合液に、攪拌下、蒸留水 5 0 m l を 1 m l / m i n の速度で滴下した。滴下終了後、得られたポリマー分散物を減圧下 4 0 ° C で濃縮し、孔径 2 2 5 メッシュの濾布で濾過して、固形分 1 8 . 0 % のポリマー分散物 ( P D - 1 ) を得た。該ポリマー分散物の粒子径は、2 8 . 2 n m であった。

実施例 1 のインク 1 において、N i p o l L X 4 3 8 C 1 . 7 g の代わりに、分散物 ( P D - 1 ) 4 g を用いる以外は同様にして、インク 2 を調製した。これを用い、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録をした。得られた画像はやはり、鮮やかなマゼンタ画像で、 $\lambda_{\max}$  5 5 0 n m 、半値幅 6 0 n m であった。

#### 【 0 1 4 1 】

(比較例)

実施例 1 のインク 1 において、N i p o l L X 4 3 8 C を用いない以外は同様にして、インク 3 を調製した。これを用い、実施例 1 と同様にして印字した。得られた画像は、表面に緑がかった金属光沢があり、イエロー味のあるマゼンタ色であった。

#### 【 0 1 4 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、受像紙上での染料の凝縮やブロンズ現象を抑止し、色相が良好で、かつ半値幅の狭いシャープな吸収を示し色再現性が良好な画像を形成し得るインクジェット記録用インクを提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、受像紙上での染料の凝集やブロンズ現象を防止し、どのような受像紙においても、色相が良好で、かつ半値幅の狭いシャープな吸収を示し、色再現性が良好な画像を形成し得るインクジェット記録用インクを提供することである。

【解決手段】 平均粒径が2 nm～200 nmである染料のJ会合体粒子、および平均粒径が10 nm～400 nmである水分散性ポリマー微粒子を染料のJ会合体の1～10倍量含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物を用いることである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社